Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003811

International filing date: 28 February 2005 (28.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-062156

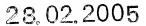
Filing date: 05 March 2004 (05.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)





日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2004年 3月 5日

出 願 番 号 Application Number:

特願2004-062156

[ST. 10/C]:

[JP2004-062156]

出 願 人 Applicant(s):

独立行政法人産業技術総合研究所

株式会社REO研究所

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2005年 3月31日

1) 11



【書類名】 特許願 RE00402 【整理番号】 特許庁長官殿 【あて先】 【国際特許分類】 C25B 1/13 CO2F 1/78 【発明者】 宫城県桃生郡矢本町大曲字下台128-152 株式会社REO 【住所又は居所】 研究所内 千葉 金夫 【氏名】 【発明者】 茨城県つくば市小野川16-1 独立行政法人産業技術総合研究 【住所又は居所】 所内 高橋 正好 【氏名】 【特許出願人】 301021533 【識別番号】 独立行政法人産業技術総合研究所 【氏名又は名称】 【特許出願人】 503357735 【識別番号】 株式会社REO研究所 【氏名又は名称】 【代理人】 【識別番号】 100078776 【弁理士】 安形 雄三 【氏名又は名称】 【選任した代理人】 【識別番号】 100114269 【弁理士】 【氏名又は名称】 五十嵐 貞喜 【選任した代理人】 【識別番号】 100093090 【弁理士】 【氏名又は名称】 北野 進 【選任した代理人】 【識別番号】 100119194 【弁理士】 石井 明夫 【氏名又は名称】 【選任した代理人】 【識別番号】 100128679 【弁理士】 星 公弘 【氏名又は名称】 【手数料の表示】 【予納台帳番号】 010836 10.500円 【納付金額】 国以外のすべての者の持分の割合1/2 【その他】 【提出物件の目録】 特許請求の範囲 1

【物件名】

【物件名】 【物件名】

【物件名】

明細書 1

図面 1 要約書 1

1/E



【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

気泡の直径が $5.0 \sim 5.0.0$ n mであって、前記気泡内にオゾンを含有するオゾンナノバブルが含まれる水溶液からなることを特徴とするオゾン水。

【請求項2】

前記水溶液中のオゾン濃度は 0. 1 m g/L以上である請求項 1 に記載のオゾン水。

【請求項3】

水溶液中に含まれるオゾンを含有する微小気泡に物理的刺激を加えることにより、前記 微小気泡の気泡径を急激に縮小させ、オゾンナノバブルを製造することを特徴とするオゾ ン水の製造方法。

【請求項4】

前記微小気泡を急激に縮小させる過程において、気泡径が50~500nmまで縮小すると前記微小気泡表面の電荷密度が上昇し、静電気的な反発力が生じることによって、前記微小気泡の縮小が停止する請求項3に記載のオゾン水の製造方法。

【請求項5】

前記微小気泡を急激に縮小させる過程において、気液界面に吸着したイオンと静電気的な引力により、前記界面近傍の前記水溶液中に引き寄せられた反対符号を持つ両方のイオンが微小な体積の中に高濃度に濃縮することにより、前記微小気泡周囲を取り囲む殻の働きをし、前記微小気泡内の前記オゾンの前記水溶液への拡散を阻害することによって、前記オゾンナノバブルを安定化させる請求項3または4に記載のオゾン水の製造方法。

【請求項6】

前記気液界面に吸着したイオンは、水素イオンや水酸化物イオンであり、前記界面近傍に引き寄せられたイオンとして水溶液中の電解質イオンを利用することにより前記オゾンナノバブルを安定化させる請求項3乃至5のいずれかに記載のオゾン水の製造方法。

【請求項7】

前記微小気泡を急激に縮小させる過程において、断熱的圧縮によって前記微小気泡内温度が急激に上昇し、前記微小気泡の周囲に超高温度に伴う物理化学的な変化を与えることで前記オゾンナノバブルを安定化させる請求項3乃至6のいずれかに記載のオゾン水の製造方法。

【請求項8】

前記物理的刺激は、放電発生装置を用いて前記微小気泡に放電することである請求項3 乃至7のいずれかに記載のオゾン水の製造方法。

【請求項9】

前記物理的刺激は、超音波発信装置を用いて前記微小気泡に超音波照射することである 請求項3乃至7のいずれかに記載のオゾン水の製造方法。

【請求項10】

前記物理的刺激は、前記水溶液が入った容器内に取り付けた回転体を作動させることにより前記水溶液を流動させ、前記流動時に生じる圧縮、膨張および渦流を利用することである請求項3乃至7のいずれかに記載のオゾン水の製造方法。

【請求項11】

前記物理的刺激は、前記容器に循環回路を形成した場合において、前記容器内の前記微小気泡が含まれる前記水溶液を前記循環回路へ前記微小気泡が含まれる前記水溶液を取り入れた後、前記循環系回路内に備えつけられた単一若しくは多数の孔を持つオリフィス若しくは多孔板を通過させることで圧縮、膨張および渦流を生じさせることである請求項3 乃至7のいずれかに記載のオゾン水の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】オゾン水およびその製造方法

【技術分野】

[0001]

本発明は、あらゆる技術分野に有用性が潜在し、細菌やウイルス等の微生物を死滅および増殖抑制効果を長期に渡って維持するオゾン水に関するものである。

【背景技術】

[0002]

オゾンは、強力な酸化力をもつことが知られており、殺菌、脱臭、鮮度保持等の目的で様々な分野で使用されている。なかでも水溶液を殺菌等する場合、水溶液中の気泡内の気体にオゾンを入れたオゾン化水で殺菌する方法が使用されている。

[0003]

- 例えば、特許文献1では、オゾンを効率的に水溶液中に溶解させるための装置であり、オゾンが水溶液中に確実に溶存させるオゾン化水製造装置を提案している。

[0004]

しかし、上述したようなオゾン化水は、製造時には高いオゾン含有量を有しているものの、常温・常圧下での保存では製造後1~2時間程度で水溶液表面からの拡散等により溶解したオゾンの大部分が消滅してしまい、殺菌効果が著しく低下し、オゾン水として長期間に渡って保管しておくことができないといった問題があった。

【特許文献1】特開2004-60010号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0005]

本発明は上述したような実情に鑑みてなされたものであり、オゾン水であって、長期間 水溶液中にオゾンが存在し、生物に対する活性効果や殺菌効果等を有するオゾン水および その製造方法を提供することを目的とする。

なお、従来のオゾン水と本発明に係るオゾン水を区別するために、前者をオゾン化水、後者をオゾン水と表現する。

【課題を解決するための手段】

[0006]

本発明の上記目的は、気泡の直径が $50\sim500$ nmであって、前記気泡内にオゾンを含有するナノバブルが含まれる水溶液からなることによって達成される。

[0007]

また、本発明の上記目的は、前記水溶液中のオゾン濃度は 0. 1 mg/L以上であることによってより効果的に達成される。

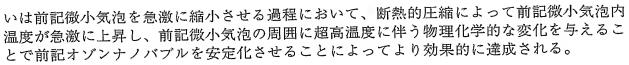
[0008]

本発明の上記目的は、水溶液中に含まれるオゾンを含有する微小気泡に物理的刺激を加えることにより、前記微小気泡の気泡径を急激に縮小させ、オゾンナノバブルを製造することによって達成される。

[0009]

また、本発明の上記目的は、前記微小気泡を急激に縮小させる過程において、気泡径が50~500nmまで縮小すると前記微小気泡表面の電荷密度が上昇し、静電気的な反発力が生じることによって、前記微小気泡の縮小が停止することによって、或いは前記微小気泡を急激に縮小させる過程において、気液界面に吸着したイオンと静電気的な引力により、前記界面近傍の前記水溶液中に引き寄せられた反対符号を持つ両方のイオンが微小な体積の中に高濃度に濃縮することにより、前記微小気泡周囲を取り囲む殻の働きをし、前記微小気泡内の前記オゾンの前記水溶液への拡散を阻害することによって、前記オゾンナノバブルを安定化させることによって、或いは前記気液界面に吸着したイオンは、水素イオンや水酸化物イオンであり、前記界面近傍に引き寄せられたイオンとして水溶液中の電解質イオンを利用することにより前記オゾンナノバブルを安定化させることによって、或

2/



[0010]

さらに、本発明の上記目的は、前記物理的刺激は、放電発生装置を用いて前記微小気泡に放電することであることによって、或いは前記物理的刺激は、超音波発信装置を用いて前記微小気泡に超音波照射することによって、或いは前記物理的刺激は、前記水溶液が入った容器内に取り付けた回転体を作動させることにより前記水溶液を流動させ、前記流動時に生じる圧縮、膨張および渦流を利用することであるによって、或いは前記物理的刺激は、前記容器に循環回路を形成した場合において、前記容器内の前記微小気泡が含まれる前記水溶液を前記循環回路へ前記微小気泡が含まれる前記水溶液を取り入れた後、前記循環系回路内に備えつけられた単一若しくは多数の孔を持つオリフィス若しくは多孔板を通過させることで圧縮、膨張および渦流を生じさせることによってより効果的に達成される

【発明の効果】

[0011]

本発明のオゾン水およびその製造方法によれば、オゾン水中のオゾンは、気泡径が50~500 nmの大きさのナノバブルとして含まれており、1月以上の長期に渡ってオゾンを水溶液中に溶存させることができるようになった。これにより、安定してオゾンの効果を維持させ続けることが可能となり、医療現場や食料の取り扱い現場、魚介類や陸上生物等の養殖や畜産等の現場において、オゾンによる殺菌等が可能となった。また、気泡径が50~500 nmの大きさのナノバブルとしてオゾンが保持されているため、魚介類においては濾水や呼吸、陸上生物においては飲用により生物の体内に取り込まれ、体内に存在する細菌やウイルス等の有害微生物を死滅および増殖の抑制をすることが可能となった。【発明を実施するための最良の形態】

[0012]

本発明に係るオゾン水について詳細に説明する。

[0013]

本発明に係るオゾン水のオゾンはナノバブルとして保持されている。ナノバブルとは図1の粒径分布が示すように気泡径が50~500nmの大きさを持っている気泡のことをいい、1月以上の長期に渡ってオゾンが水溶液中に溶存することを特徴とする。本発明に係るオゾン水の保存方法は、特に限定されるものではなく、通常の容器に入れて保存しても、1月以上オゾンが水溶液中から消滅することはない。

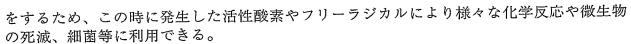
[0014]

本発明に係るオゾン水のオゾンがオゾンナノバブルとしての存在するメカニズムを図2に示す。オゾン微小気泡の場合には、小さな気泡ほど内部のオゾンの溶解効率が高く、存在が不安定となり瞬時に消滅する。オゾンナノバブルの場合、気液界面に極めて高濃度の電荷が濃縮しているため、球の反対側同士の電荷間に働く静電気的な反発力により球(気泡)が収縮することを妨げている。また、濃縮した高電場の作用により、水溶液中に含まれる鉄等の電解質イオンを主体とした無機質の殻を気泡周囲に形成し、これが内部のオゾンの散逸を防止している。この殻は界面活性剤や有機物の殻とは異なるため、細菌等の他の物質とオゾンナノバブルが接触した時に生じる気泡周囲の電荷の逸脱により、殻自体が簡単に崩壊する。殻が崩壊したときには、内部に含まれるオゾンは簡単に水溶液中に放出される。

[0015]

また、濃縮した高電場の作用により鉄等の電解質イオンを主体とした無機質の殻を気泡周囲に形成し、これが内部のオゾンの散逸を防止している。この殻は界面活性剤や有機物の殻とは異なるため、細菌等の他の物質とオゾンナノバブルが接触した時に生じる気泡周囲の電荷の逸脱により、殻自体が簡単に崩壊する傾向を持っている。殻が崩壊したときには内部に含まれるオゾンは簡単に水溶液中に放出される。放出されたオゾンは瞬時に分解

3/



[0016]

次に、本発明に係るオゾン水の製造方法について詳細に説明する。

[0017]

本発明に係るオゾン水の製造方法においては、直径が $10\sim50\mu$ mのオゾン微小気泡を物理的な刺激によって急速に縮小させる。オゾン微小気泡が含まれる水溶液中の電気伝導度が 300μ S/cm以上となるように鉄、マンガン、カルシウム、ナトリウム、マグネシウムイオン、その他ミネラル類のイオン等の電解質を混入させると、これらの静電気的な反発力により気泡の縮小を阻害する。この静電気的な反発力とは、球形をした微小気泡において縮小に伴い球の曲率が増加することにより、球の反対面に存在する同符号のイオン同士に作用する静電気力のことである。縮小したオゾン微小気泡は加圧されているため、オゾン微小気泡が縮小するほど、より縮小しようとする傾向が強まるが、気泡径が500mmよりも小さくなるとこの静電気的な反発力が顕在化してきて、気泡の縮小が停止する。

[0018]

水溶液中に電気伝導度が3 m S / c m以上になるように鉄、マンガン、カルシウム、ナトリウム、マグネシウムイオン、ミネラル類のイオン等の電解質を混入させると、この静電気的な反発力が十分に強く働き、気泡は縮小する力と反発力のバランスを取って安定化する。この安定化したときの気泡径(ナノバブルの気泡径)は電解質イオンの濃度や種類により異なるが、図1 に示すように、5 0 \sim 5 0 0 n mの大きさである。

[0019]

オゾンナノバブルの特徴は、オゾンを内部に加圧された状態で維持しているのみでなく、濃縮した表面電荷により極めて強い電場を形成していることである。この強い電場は、気泡内部のオゾンや周囲の水溶液に強力な影響を与える力を持っており、生理的な活性効果や殺菌効果、化学的な反応性等を有するようになる。

[0020]

図3は放電装置を用いてオゾン水を製造する装置の側面図である。

[0.021]

微小気泡発生装置3は取水口31によって容器1内の水溶液を取り込み、微小気泡発生装置3内にオゾン微小気泡を製造するためのオゾンを注入する注入口(図示せず)からオゾンが注入され、取水口31によって取り込んだ水溶液と混合させて、オゾンナノバブル含有水溶液排出口32から微小気泡発生装置3で製造したオゾン微小気泡を容器1内へ送る。これにより容器1内にオゾン微小気泡が存在するようになる。容器1内には、陽極21と陰極22があり、陽極21と陰極22は放電発生装置2に接続されている。

[0022]

まず、水溶液の入った容器 1 内に微小気泡発生装置 3 を用いてオゾン微小気泡を発生させる。

[0023]

次に鉄、マンガン、カルシウムその他ミネラル類の電解質を加えて水溶液の電気伝導度が3mS/cm以上になるように電解質を加える。

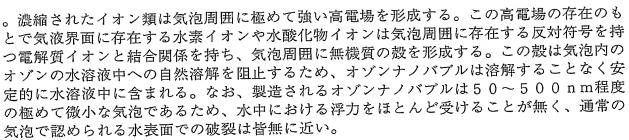
[0024]

放電発生装置2を用いて、容器1内のオゾン微小気泡が含まれる水溶液に水中放電を行う。より効率的にオゾンナノバブルを製造させるため、容器1内のオゾン微小気泡の濃度が飽和濃度の50%以上に達している場合が好ましい。また、水中放電の電圧は2000~3000 Vが好ましい。

[0025]

水中放電に伴う衝撃波の刺激(物理的刺激)により、水中のオゾン微小気泡は急速に縮小され、ナノレベルの気泡となる。この時に気泡周囲に存在しているイオン類は、縮小速度が急速なため、周囲の水中に逸脱する時間が無く、気泡の縮小に伴って急速に濃縮する

出証特2005-3028881



[0026]

超音波をオゾン微小気泡に照射することにより、オゾン水を製造する方法を説明する。 なお、放電によるオゾン水の製造方法と重複する個所については説明を省略する。

[0027]

図4は超音波発生装置を用いてオゾン水を製造する装置の側面図である。

[0028]

放電によるオゾン水の製造方法と同様に、微小気泡発生装置3、取水口31およびオゾンナノバブル含有水溶液排出口32でオゾン微小気泡を製造し、オゾン微小気泡を容器1内へ送る。容器1内には超音波発生装置4が設置されている。超音波発生装置4の設置場所は特に限定されていないが、効率よくオゾンナノバブルを製造するには取水口31とオゾンナノバブル含有水溶液排出口32の間に超音波発生装置4を設置することが好ましい

[0029]

まず、電解質イオンを含んだ水の入った容器1内に微小気泡発生装置3を用いてオゾン 微小気泡を発生させる。

[0030]

次に、超音波発生装置 4 を用いて、超音波を容器 1 内のオゾン微小気泡が含まれる水溶液に照射する。より効率的にオゾン水を製造させるため、容器 1 内のオゾン微小気泡の濃度が飽和濃度の 5 0 %以上に達している場合が好ましい。超音波の発信周波数は 2 0 k H z ~ 1 M H z が好ましく、超音波の照射は 3 0 秒間隔で発振と停止を繰り返すことが好ましいが、連続に照射してもよい。

[0031]

次に、渦流を起こすことにより、オゾン水を製造する方法について説明する。なお、放電によるオゾン水を製造する方法及び超音波照射によるオゾン水を製造する方法と重複する個所については説明を省略する。

[0032]

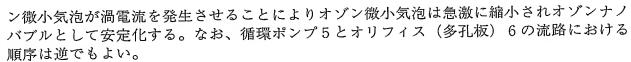
図5はオゾン水を製造するために圧縮、膨張および渦流を用いた場合の装置の側面図である。放電によるオゾン水の製造方法および超音波照射によるオゾン水の製造方法と同様に、微小気泡発生装置3、取水口31およびオゾンナノバブル含有水溶液排出口32で微小気泡を製造し、オゾン微小気泡を容器1内へ送る。容器1には容器1内のオゾン微小気泡が含まれる水溶液を部分循環させるための循環ポンプ5が接続されており、循環ポンプ5が設置されている配管(循環配管)内には多数の孔を持つオリフィス(多孔板)6が接続され、容器1と連結している。容器1内のオゾン微小気泡が含まれる水溶液は循環ポンプ5により循環配管内を流動させられ、オリフィス(多孔板)6を通過することで圧縮、膨張および渦流を生じさせる。

[0033]

まず、電荷質イオンを含んだ水の入った容器1内に微小気泡発生装置3を用いてオゾン 微小気泡を発生させる。

[0034]

次に、このオゾン微小気泡が含まれる水溶液を部分循環させるため、循環ポンプ5を作動させる。この循環ポンプ5によりオゾン微小気泡が含まれる水溶液が押し出され、オリフィス(多孔板)6を通過前及び通過後の配管内で圧縮、膨張及び渦流が発生する。通過時の微小気泡の圧縮や膨張により、および配管内で発生した渦流により電荷を持ったオゾ



[0035]

オリフィス(多孔板)6は図6では単一であるが、複数設置してもよく、循環ポンプ5 は必要に応じて省略してもよい。その場合、微小気泡発生装置2の水溶液に対する駆動力 や高低差による水溶液の流動などを利用することも可能である。

[0036]

また、図 6 に示すように、容器 1 内に渦流を発生させるための回転体 7 を取り付けることによってもオゾンナノバブルを製造することができる。回転体 7 を 5 0 0 ~ 1 0 0 0 0 r p m で回転させることにより、効率よく渦流を容器 1 内で発生させることができる。

[0037]

【実施例】

製造時におけるオゾン濃度が1.5 mg/Lである本発明に係るオゾン水をガラス瓶に入れて蓋をして冷暗所において保存をした。2 月後にオゾン水のオゾン濃度を紫外線吸収方式で測定したところ1.0 mg/Lであり、殺菌等をおこなう上で十分な量のオゾンを含んでいることが確認された。

[0038]

比較例として、オゾン気泡のバブリングにより得られたオゾン化水の濃度変化を調べたところ、生成直後の値として1. $5 \, \mathrm{mg/L}$ であったが、 $2 \, \mathrm{時間後には0.1 \, mg/L}$ 以下の値に減少していた。このオゾン化水において濃度減少の程度はオゾンを水中に供給する手法をバブリンブ以外に変えても大きな変化は認められなかった。

[0039]

製造後1週間経過した時点で本発明に係るオゾン水中に存在しているオゾンナノバブルを動的光散乱光度計により測定したところ、中心粒径が約140 nm (標準偏差約30 nm) のナノバブルが安定して存在していた。

[0040]

本発明に係るオゾン水におけるオゾンナノバブルの安定化には電解質イオンの作用が重要である。本発明に係るオゾン水の水質を測定したところ、pH=8.06、電気伝導度=22.3 mS/cm、鉄=0.01 mg/L、カリウム=130 mg/L、ナトリウム=3700 mg/L、マグネシウム=350 mg/Lであった。

[0041]

本発明に係るオゾン水による殺菌効果を調べるため、温泉源水1000mLにおいて同量の本発明に係るオゾン水を混合させて菌数の変化を調べた。

[0042]

温泉源水中の一般細菌 9.6 個/ $1\,m\,l$ 、大腸菌 $2.0\,M\,P\,N$ / $1.0.0\,m\,l$ 、レジオネラ菌 $6.0\,C\,F\,U$ / $1.0.0\,m\,l$ であったものが、製造後 $1.0\,l$ 間経過した本発明に係るオゾン水を $1.0.0\,l$ m L と混合させた結果、一般細菌 $0\,l$ m l 、大腸菌 $0\,l$ M P N/ $1.0\,l$ m l 、レジオネラ菌 $1.0\,l$ 未満 $0\,l$ m l となり十分な殺菌効果をが認められた。

【図面の簡単な説明】

[0043]

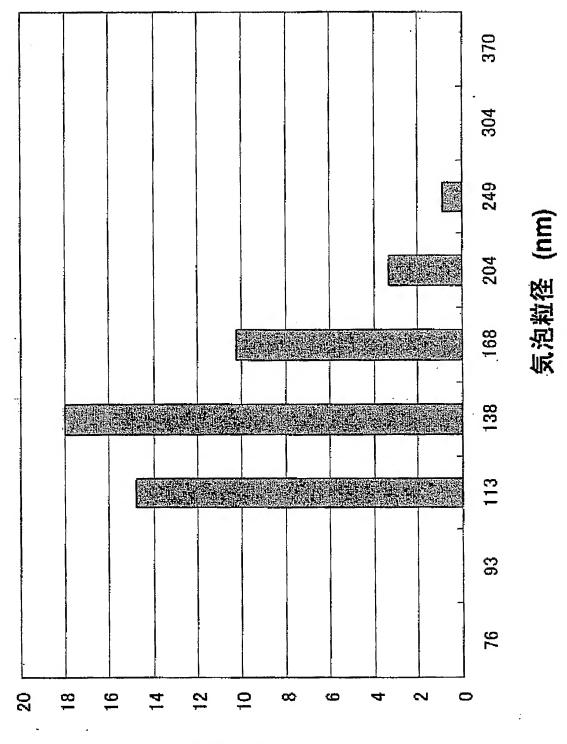
- 【図1】本発明に係るオゾン水のオゾンナノバブルの粒径頻度分布である(平均分布は約140nmで標準偏差は約30nmである)。
- 【図2】ナノバブルとしてオゾンが安定して水溶液中に存在しているメカニズムを表わした模式図である。
- 【図3】 放電装置を用いてオゾン水を製造する装置の側面図である。
- 【図4】超音波発生装置を用いてオゾン水を製造する装置の側面図である。
- 【図5】渦流を起してオゾン水を製造する装置の側面図である。
- 【図6】回転体で渦流を起してオゾン水を製造する装置の側面図である。

【符号の説明】

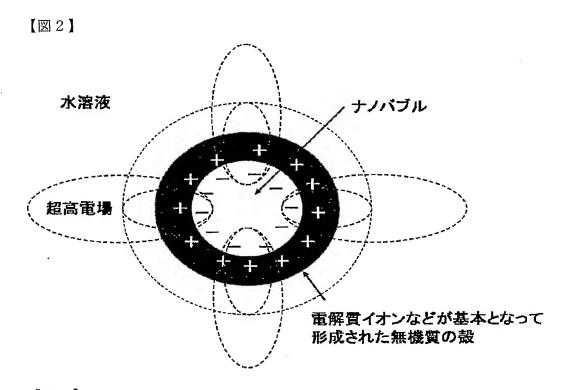
[0044]

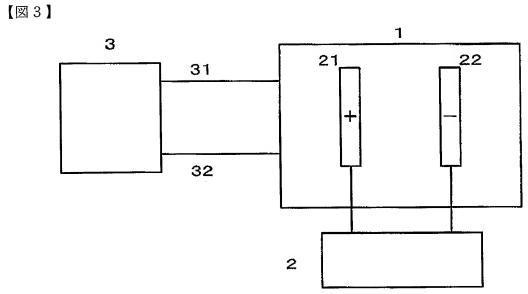
- 1 容器
- 2 放電発生装置
- 21 陽極
- 22 陰極
- 3 微小気泡発生装置
- 3 1 取水口
- 32 オゾンナノバブル含有水溶液排出口
- 4 超音波発生装置
- 5 循環ポンプ
- 6 オリフィス (多孔板)
- 7 回転体

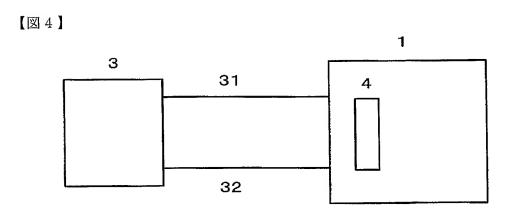
【書類名】図面 【図1】

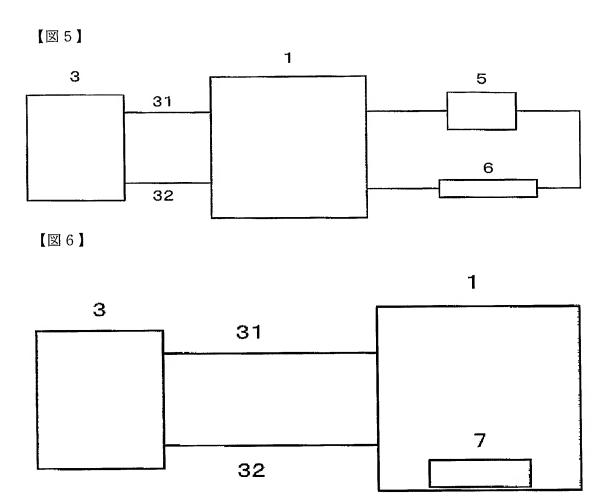


戏酚校邸









【書類名】要約書

【要約】

【課題】本発明は、あらゆる技術分野に有用性が潜在し、細菌やウイルス等の微生物を死滅および増殖抑制効果を長期にわたって維持するオゾン水に関するものである。

【解決手段】気泡の直径が50~500nmであって、前記気泡内にオゾンを含有するナノバブルが含まれる水溶液からなることを特徴とするオゾン水。

【選択図】図1

認定・付加情報

特許出願の番号

特願2004-062156

受付番号

5 0 4 0 0 3 6 7 7 6 8

書類名

特許願

担当官

楠本 眞

2 1 6 9

作成日

平成16年 4月20日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成16年 3月 5日

特願2004-062156

出願人履歴情報

識別番号

[301021533]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所

 更埋田」

 住 所

 氏 名

2001年 4月 2日 新規登録

東京都千代田区霞が関1-3-1 独立行政法人産業技術総合研究所 特願2004-062156

出願人履歴情報

識別番号

[503357735]

1. 変更年月日

2003年 9月30日

[変更理由]

新規登録

住所

宮城県桃生郡矢本町大曲字下台128-152

氏 名

株式会社REO研究所